



⑪ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

# Offenlegungsschrift

## DE 198 49 308 A 1

⑫ Aktenzeichen: 198 49 308.8  
⑬ Anmeldetag: 27. 10. 1998  
⑭ Offenlegungstag: 4. 5. 2000

⑮ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 08 G 77/26  
C 08 G 77/06  
C 09 K 3/10  
C 09 J 183/08  
C 09 D 183/08  
C 08 L 83/08  
C 09 K 3/18  
C 07 F 7/18  
C 09 C 3/12

DE 198 49 308 A 1

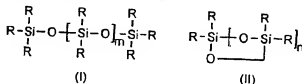
⑪ Anmelder:  
Degussa-Hüls AG, 60311 Frankfurt, DE

⑫ Erfinder:  
Standke, Burkhard, Dipl.-Chem. Dr., 79540 Lörrach, DE; Monkiewicz, Jaroslaw, Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE; Frings, Albert-Johannes, Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE; Laven, Ralf, Dipl.-Chem. Dr., 79739 Schwörstadt, DE; Edelmann, Roland, Dipl.-Chem., 79664 Wehr, DE; Jenkner, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE; Mack, Helmut Dr., 79618 Rheinfelden, DE; Barfurth, Dieter, 79618 Rheinfelden, DE; Horn, Michael, Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑭ Aminopropyl-funktionelle Siloxan-Oligomere  
⑮ Die vorliegende Erfindung betrifft Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere der allgemeinen Formeln I und II,

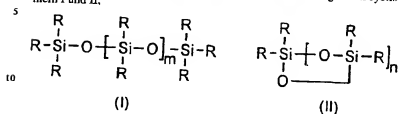
Verfahren zur Herstellung besagter Gemische sowie ihre Verwendung.



in denen die Substituenten R aus  
(i) Aminopropyl-funktionellen Gruppen der Formel  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NHR' oder  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> oder  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, worin R' eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeutet, und  
(ii) Methoxy-, Ethoxy-, 2-Methoxyethoxy- und/oder Propoxy-Gruppen und  
(iii) gegebenenfalls Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyl- mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Aryl-Gruppen mit 6 bis 12 C-Atomen bestehen, wobei an ein Silicium-Atom höchstens eine Aminopropyl-funktionelle Gruppe gebunden ist und der Oligomerisierungsgrad für Verbindungen der allgemeinen Formel I im Bereich von 2 < n < 30 und der für Verbindungen der allgemeinen Formel II von 3 ≤ n ≤ 30 und der Quotient aus dem molaren Verhältnis Si/Alkoxy-Gruppierung ≥ 0,5 ist.  
Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein spezielles

DE 198 49 308 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere der allgemeinen Formeln I und II.



in denen die Substituenten R neben Alkoxy-Gruppen aus organofunktionellen Gruppen bestehen, wobei an ein Silicium-Atom höchstens eine organofunktionelle Gruppe gebunden ist.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung besagter Gemische sowie ihre Verwendung. Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere werden beispielsweise durch eine gezielte Hydrolyse bzw. Kondensation organofunktionaler Alkoxysilane erhalten. Ein besonderes Problem bei der Herstellung multifunktionaler Siloxan-Oligomere stellt das stark unterschiedliche Hydrolyse- bzw. Kondensationsverhalten der einzelnen Organalkoxy- bzw. Organochlorsilane dar.

Aus EP 0 716 128 A2, EP 0 716 127 A2 sowie EP 0 675 128 A1 sind wässrige Lösungen Amino-funktionaler und OH-Gruppen-enhaltender Organosilane bzw. Organosiloxane bekannt. Diese Organosiloxane sind praktisch vollständig hydrolysiert.

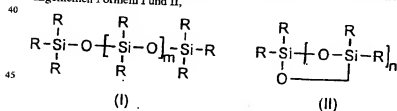
Aus EP 0 518 057 A1 und DE 196 24 032 A1 gehen Gemische kettenförmiger und cyclischer Vinyl- sowie Alkyl-funktionaler Siloxan-Oligomere hervor, die im übrigen Alkoxygruppen tragen. Solche Gemische werden beispielsweise zur Hydrophobierung von mineralischen Oberflächen und pulverförmigen Stoffen sowie als Vernetzungsmittel für thermoplastische Polyolefine eingesetzt.

Aus einer älteren deutschen Patentanmeldung mit der Nr. 198 34 990.4 sind Gemische kettenförmiger und cyclischer Acryl- oder Methacrylylpropyl-Gruppen enthaltender Siloxan-Oligomere zu entnehmen.

Solche Siloxan-Oligomergemische können beispielsweise zur Oberflächenbehandlung von mineralischen Oberflächen oder pulverförmigen Stoffen, wie z. B. Titandioxid, Talkum, Ton, Kieselsäuren, Quarz, Kaolin, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Bentonit, Montmorillonit, Glimmer (Muskovitglimmer), Calciumcarbonat (Kreide, Dolomit), eingesetzt werden. Auch als Haftvermittler in z. B. kaolingefüllten Gummicomposits werden besagte Siloxan-Oligomergemische eingesetzt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere organofunktionelle Siloxan-Oligomergemische, insbesondere auf Basis Amino-funktionaler Verbindungen, bereitzustellen. Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

Überraschender Weise wurde gefunden, daß man ein Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere der allgemeinen Formeln I und II,



in denen die Substituenten R aus

- (i) Aminopropyl-funktionellen Gruppen der Formel  $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$  oder  $-(\text{CH}_2)_2\text{-NHR}'$  oder  $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$  oder  $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$ , worin R' eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeutet, und
- (ii) Methoxy-, Ethoxy-, 2-Methoxyethoxy- und/oder Propoxy-Gruppen und
- (iii) gegebenenfalls Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyl- mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Aryl-Gruppen mit 6 bis 12 C-Atomen bestehen,

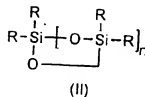
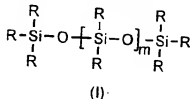
wobei an ein Silicium-Atom höchstens eine Aminopropyl-funktionelle Gruppe gebunden ist und der Oligomerisierungsgrad für Verbindungen der allgemeinen Formel I im Bereich von  $2 < m < 30$  und der für Verbindungen der allgemeinen Formel II von  $3 \leq n \leq 30$  und der Quotient aus dem molaren Verhältnis Si/Alkoxy-Gruppierung  $\geq 0,5$  ist, durch eine gezielte Umsetzung erhalten kann, indem man als Komponente A mindestens ein Aminopropylfunktionelles Trialkoxysilan oder ein Aminopropyl-funktionelles Methylalkoxysilan und gegebenenfalls als Komponente B mindestens ein Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyltrialkoxysilan mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Phenylmethyldialkoxysilan und/oder Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkylmethyldialkoxysilan mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Phenylmethyldialkoxysilan und gegebenenfalls als Komponente C ein Tetraalkoxysilan einsetzt, die Komponenten A, gegebenenfalls B und gegebenenfalls C nacheinander oder in Mischung unter Einsatz von 0,6 bis 1,2 mol Wasser pro 1 mol Si und der 0,1- bis 5fachen Gewichts Menge an Methanol und/oder Ethanol, bezogen auf die eingesetzten Alkoxysilane, bei einer Temperatur von 10 bis 95°C gezielt hydrolysiert bzw. kondensiert und anschließend das Produktgemisch unter Normaldruck bzw. unter vermind-

dertem Druck und einer Sumpftemperatur bis 120°C destillativ aufbereitet. Geegneterweise werden dabei der freie Alkohol und gegebenenfalls Reste der monomeren, nicht hydrolysierten Ausgangsstoffe aus dem Produkt entfernt. Somit teilt, daß die Hydrolyse bzw. Kondensation chemisch hergestelltem Polymeren, Es ist von besonderem Interesse, daß die Hydrolyse bzw. Kondensation ohne einen systemfremden Zusatzstoff, beispielsweise einem Hydrolyse- bzw. Kondensationskatalysator, gezielt durchgeführt werden kann.

So erhaltene erfindungsgemäße Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere sind üblicherweise homogene, klare, farblose bis schwach gelb gefärbte, niedrigviskose, lagerstabile Flüssigkeiten und besitzen bevorzugt einen Flammpunkt  $> 100^{\circ}\text{C}$ .

Durch die oben dargestellte Herstellweise kann man in vorteilhafter Weise siloxanreiche Siloxan-Oligomere erzeugen, welche bevorzugt eine statistische Verteilung verschiedenfunktionaler  $[-Si(R)(R')O-]$ -Einheiten besitzen. Auch ist es vorteilhaft, daß der Siedepunkt der erfindungsgegenständlichen Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere in der Regel bei einer Temperatur  $> 200^{\circ}C$  liegt.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere der allgemeinen Formeln I und II,



in denen die Substituenten R aus

- (i) Aminopropyl-funktionellen Gruppen der Formel  $-(CH_2)_3-NH_2$  oder  $-(CH_2)_3-NHR^1$  oder  $-(CH_2)_3-NH(CH_2)_2-NH_2$  oder  $-(CH_2)_3-NH(CH_2)_2-NH(CH_2)_2-NH_2$ , worin  $R^1$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe mit 6 bis 10 C-Atomen bedeutet, und
- (ii) Methoxy-, Ethoxy-, 2-Methoxyethoxy- und/oder Propoxy-Gruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, und
- (iii) gegebenenfalls Alkyl-, Alkenyl-, Isokyl-, Cycloalkyl mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Aryl-Gruppen mit 6 bis 12 C-Atomen bestehende.

wobei an ein Silicium-Atom höchstens eine Aminopropyl-funktionelle Gruppe gebunden ist und der Oligomerisierungsgrad für Verbindungen der allgemeinen Formel I im Bereich von  $2 < m \leq 30$  und der für Verbindungen der allgemeinen Formel II von  $3 \leq n \leq 30$  und der Quotient aus dem molaren Verhältnis Si/Alkoxy-Gruppierung  $\geq 0,5$  ist.

an Alkoxy-Gruppen von mehr als 0,1 Gew.-% und weniger als 30 Gew.-%, besonders vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der vorliegenden Siloxan-Oligomere, auf.

Das Gewicht der vorliegenden Siloxan-Oligomere, auf, besonders vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, Vorzugweise bestehen in einem erfindungsgemäßen Gemisch die Substituenten R aus (i) Aninpropyl-, Aminoethoxypropyl- und/oder Phenylaminopropyl-Gruppen und (ii) Methoxy-, Ethoxy-, 2-Methoxyethoxy- und/oder Propoxy-Gruppen. Als Beispiele seien nachfolgend einige bevorzugte Systeme kettengemäß (i) und (ii) angegeben:

Als Beispiele seien nachfolgend einige bevorzugte Systeme kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere aufgeführt: *n*-Propyl-, *n*-Butyl-, *n*-Pentyl-, *n*-Hexyl-, *n*-Octyl-, *n*-Decyl-, *n*-Dodecyl-, *n*-Tetradecyl-, *n*-Hexadecyl- oder -Octadecylgruppen. Ferner ist Gerüstendiaxialverdrängung möglich.

Ferner sind alle Ethoxy- und Methoxy-Gruppen nebeneinander vorliegend. Der Vorzug Methoxy- oder Ethoxy-Gruppen sind, es sei Siloxan-Oligomeren durch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Gemisches kettenförmiger und cyclischen Trialkoxysilanen oder einer Anzeigehydrolyse, wobei man als Komponente A mindestens ein Aminopropyl-funktionelles Methyltrialkoxysilan und gegebenenfalls als Komponente B mindestens ein Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyl-funktionelles Methyltrialkoxysilan mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyl-funktionelles Dimethyltrialkoxysilan mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Phenyltrialkoxysilan B und gegebenenfalls als Komponente C ein Tetraalkoxysilan mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Phenyltrialkoxysilan B nebeneinander C nacheinander oder in Mischung unter Einsatz von 0,6 bis 1,0 g Wasser pro 1 ml Si-Temperatur von der 0,1 bis 95°C gezielt durchgeführt in Methanol oder Ethanol, bezogen auf die eingesetzten Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyl-funktionellen Alkohol bei Normdruck sowie kondensiert und nachfolgend dem eingestrichenen sowie bei der 120°C destillativ aus dem Produktgemisch entfernt.

Für die Herstellung erfindungsgemäßer Gemische kann man beispielsweise, aber nicht ausschließlich, von folgenden Verbindungen oder von Mischungen besagter Verbindungen ausgehen:

- Für Komponente A:  
 3-Aminopropyltrialkoxysilane, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrialkoxysilane, N-Aminoethyl-N-aminoethyl-3-aminopropyltrialkoxysilane, N-Methyl-aminopropyltrialkoxysilane, N-Butyl-aminopropyltrialkoxysilane, N-Cyclohexylaminopropyltrialkoxysilane, N-Phenyl-aminopropyltrialkoxysilane, 3-Aminopropyl-methyldialkoxysilane, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyldialkoxysilane, N-Methylnopropyl-methyldialkoxysilane, N-Aminoethyl-N-aminoethyl-3-aminopropyl-methyldialkoxysilane, N-Methylaminopropyl-methyldialkoxysilane, N-Butylaminopropyl-methyldialkoxysilane, N-Cyclohexylaminopropyl-methyldialkoxysilane, N-Phenylaminopropyl-methyldialkoxysilane.
- Für Komponente B:

Methyltrialkoxysilane, Ethyltrialkoxysilane, n-Propyltrialkoxysilane, Isobutyltrialkoxysilane, n-Octyltrialkoxysilane, Isobutyltrialkoxysilane, n-Octyltrialkoxysilane, Isooctyltrialkoxysilane, Hexadecyltrialkoxysilane, Phenyltrialkoxysilane, Vinyltrialkoxysilane.

- Für Komponente C:

Tetraalkoxysilane, wobei für zuvor genannte Alkoxygruppen Methoxy und Ethoxy bevorzugt sind.

Im allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt aus:

In der Regel legt man zunächst die Komponente A, gegebenenfalls Komponente B und gegebenenfalls Komponente C vor. Der Alkoxysilanzmischung kann ein Löse- bzw. Verdünnungsmittel, beispielsweise Methanol oder Ethanol, zugegeben werden. Geeigneterweise gibt man ferner die für die Umsetzung berechnete Menge an Wasser zu, geeigneterweise unter guter Durchmischung, beispielsweise unter Rühren. Vor oder nach der Wasserr Zugabe kann man das Reaktionsgemisch erwärmen und nach der Umsetzung das so erhaltene Produktgemisch destillativ in besserer Weise aufarbeiten. Bevor man die destillative Aufarbeitung der Produktmischung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 120°C unter Normaldruck und/oder vermindertem Druck durch.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man die Komponenten A, B und C vorzugsweise in einem molaren Verhältnis A : B : C von 1 : 0 : 0 bis 1 : 10 : 0, vorzugsweise von 1 : 0 : 0 bis 1 : 4 : 0, oder von 1 : 0 : 0 bis 1 : 0 : 10, vorzugsweise von 1 : 0 : 0 bis 1 : 0 : 4, oder von 1 : 0 : 0 bis 1 : 10 : 10, vorzugsweise von 1 : 0 : 0 bis 1 : 4 : 4, ein.

Ferner setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Alkoxysilane mit Methoxy- oder Ethoxy-Gruppen entsprechend dem als Löse- bzw. Verdünnungsmittel verwendeten Alkohol ein. Auch als Löse- bzw. Verdünnungsmittel verwendet man geeigneterweise Methanol oder Ethanol oder eine Mischung aus Methanol und Ethanol. Man kann aber auch andere Alkohole oder Alkohollösungen verwenden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren führt man die Hydrolyse und Kondensation eingesetzter Alkoxysilane bevorzugt unter Normaldruck bei einer Temperatur von 10 bis 95°C, besonders vorzugsweise bei 60 bis 80°C, durch. Üblicherweise führt man die Umsetzung unter Normaldruck durch. Man kann die Umsetzung aber auch unter vermindertem Druck oder bei Überdruck durchführen. Geeigneterweise läßt man das Reaktionsgemisch über 2 bis 8 Stunden reagieren, bevor man mit der destillativen Aufarbeitung des Produktgemisches beginnt.

Nach destillativer Aufarbeitung enthält das erfindungsgemäße Produkt bevorzugt weniger als 5 Gew.-% der Komponenten A, B und C und insbesondere weniger als 1 Gew.-% an freien Alkoholen.

Erfindungsgemäße Gemische kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere können vorteilhaft beispielsweise, aber nicht ausschließlich folgenden Verwendungen zugeführt werden:

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung eines erfindungsgemäßen Gemisches kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere als Mittel zur Oberflächenmodifizierung pulverförmiger Stoffe, zur Silanisierung metallischen Oberflächen, wie z. B. Beton, Aluminium, Stahl sowie Kunststoffe (u. a. PVC, PMMA, um nur einige zu nennen). So kann ein erfindungsgemäßes Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere in vorteilhafter Weise auch für Hydrophobierung von Oberflächen eingesetzt werden.

Ferner ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Gemisches kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere als Haftvermittler in gefüllten thermoplastischen Compounds, z. B. HFRR-Compounds (Halogen Free Flame Retardants), zur Erzielung verbesserter mechanischer Festigkeit und verbesserter elektrischer Isoliereigenschaften.

Darüber hinaus ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Gemisches kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere als Haftvermittler in Kleb- und Dichtstoffen zur Erzielung verbesserter Gebrauchseigenschaften, insbesondere kontrollierten Aushärteverhaltens, verbesserter mechanischer Festigkeit sowie verbesserter Feuchtigkeitsresistenz.

Auch ist Gegenstand die Verwendung eines erfindungsgemäßen Gemisches kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomere zur Modifizierung und Vernetzung organischer Harze, als Bindemittel in Farben und Lacken mit verbessertem verstärkten Kunststoffen sowie zur Beschichtung von Glasfasern, zur verbesserten Haftung dieser Glasfasern in damit verstärkten Kunststoffen und zur Erzielung verbesserter mechanischer Festigkeit.

Besonders vorteilhafte Eigenschaften der erfindungsgemäßen Siloxan-Oligomere gegenüber standardmäßig niedrigen Dampfdruck, die verringerte Menge an freigesetztem Hydrolysealkohol während der Anwendung (VOC) sowie insbesondere die chemische "Multifunktionalität".

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1

In einem 4-l-Rührreaktor aus Glas mit Vakuum-, Dosier- und Destillationsanrichtung werden 1791 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMMO) und 820,5 g n-Propyltrimethoxysilan (PTMO) vorgelegt. 216,0 g Wasser und 300,0 g Methanol werden nacheinander in die Mischung über die Dosiervorrichtung innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Die Reaktion wird bei 70°C unter Vakuum (Sumpftemperatur 50 bis 70°C, Druck von 400 auf 10 hPa fallend) über 2 Stunden abdestilliert. Erhalten werden 1924 g einer farblosen und klaren Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Freies MeOH (gaschromatographisch): 0,3 Gew.-%  
Silicium: 20,8 Gew.-%  
Stickstoff: 6,9 Gew.-%  
Viskosität: 35 mPa · s (DIN 53 015)  
Flammpunkt: 115°C (DIN 51 755)  
Dichte: 1,103 g/ml (DIN 51 757)

Mittlere Molmasse (Gelpermeationschromatographie): 1.000 g/mol

## Beispiel 2

In einem 2-l-Rührreaktor aus Glas mit Vakuum-, Dosier- und Destillationseinrichtung werden 246 g n-Propyltri-methoxysilan (PTMO) vorgelegt und auf 80°C erhitzt. 21,6 g Wasser und 144,2 g Methanol werden gemischt und über die Dosiervorrichtung innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung verändert sich dabei nicht. Nach beendeter Zugabe des Wasser/Methanol-Gemisches wird 2 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend werden bei 80°C 667 g Ethyldiäminopropyltrimethoxysilan (DAMO) zugegeben und 30 Minuten gerührt. Danach wird eine Mischung aus 43,2 g Wasser und 288,4 g Methanol über 30 Minuten zugegeben und die Reaktionsmischung 1 Stunde bei 80°C gerührt.

Das in der Reaktionsmischung enthaltene Methanol wird zunächst bei Atmosphärendruck (ca. 300 g über 3 Stunden) destilliert. Es folgt noch eine Vakuum-Nachbehandlung über 1 Stunde bei 1 hPa und ca. 110°C Sumpfteperatur. Erhaltenes MeOH (gaschromatographisch): < 0,1 Gew.-%

Silicium: 17,3 Gew.-%  
Stickstoff: 10,8 Gew.-%

Viskosität: 208 mPa · s (DIN 53 015)

Siedepunkt: 267°C (ASTM D-1120)

Flammpunkt: 136°C (DIN 51 755)

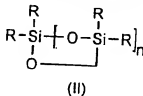
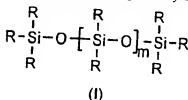
Dichte: 1,096 g/ml (DIN 51 757)

Gesamtschwermetall-Gehalt: 88 mg/kg

Mittlere Molmasse (Gelpermeationschromatographie): ca. 1.000 g/mol

## Patentsprüche

1. Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer der allgemeinen Formeln I und II.



in denen die Substituenten R aus

- (i) Aminopropyl-funktionellen Gruppen der Formel  $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$  oder  $-(\text{CH}_2)_2\text{-NHR}'$  oder  $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$  oder  $-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{-NH}(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$ , worin R' eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkyl-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen oder eine Aryl-Gruppe mit 6 bis 12 C-Atomen, und  
(ii) Methoxy-, Ethoxy-, 2-Methoxyethoxy- und/oder Propoxy-Gruppen und  
(iii) gegebenenfalls Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyl- mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Aryl-Gruppen mit 6 bis 12 C-Atomen bestehen,

wobei an ein Silicium-Atom höchstens eine Aminopropyl-funktionelle Gruppe gebunden ist und der Oligomerisierungsgrad für Verbindungen der allgemeinen Formel I im Bereich von  $2 < m < 30$  und der für Verbindungen der allgemeinen Formel II von  $3 \leq n \leq 30$  und der Quotient aus dem molaren Verhältnis Si/Alkoxy-Gruppierung  $\geq 0,5$  ist.

2. Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Alkoxy-Gruppen von mehr als 0,1 Gew.-% und weniger als 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des vorliegenden Siloxan-Oligomerengemisches.

3. Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten R aus (i) Aminopropyl-, Aminoethylaminopropyl-, Aminoethylaminodimethylaminopropyl-, Methylaminopropyl-, n-Butylaminopropyl-, Cyclohexylaminopropyl- und/oder Phenylaminopropyl-Gruppen und Vinyl-, Propyl-, Isobutyl-, Octyl-, Hexadecyl- oder Phenyl-Gruppen bestehen.

4. Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Siedepunkt  $> 200^\circ\text{C}$ .

5. Gemisch kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Flammpunkt  $> 100^\circ\text{C}$ .

6. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer nach den Ansprüchen 1 bis 5 durch gezielte Hydrolyse, wobei man als Komponente A mindestens ein Aminopropyl-funktionelles Trialkoxysilan oder ein Aminopropyl-funktionelles Methyltrialkoxysilan und gegebenenfalls als Komponente B oxysilan und/oder Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkyltrialkoxysilan mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder Phenyltrialkoxysilan und/oder Alkyl-, Alkenyl-, Isoalkyl-, Cycloalkylmethyltrialkoxysilan mit 1 bis 18 C-Atomen und/oder A, gegebenenfalls B und gegebenenfalls C ein Tetraalkoxysilan einsetzt, die Komponenten C pro 1 mol Si und der 0,1- bis 5fachen Gewichtsmenge an Methanol oder Ethanol, bezogen auf die eingesetzten Alk-

# DE 198 49 308 A 1

oxysilane, bei einer Temperatur von 10 bis 95°C geätzt hydrolysiert sowie kondensiert und nachfolgend den eingesetzten sowie bei der Umsetzung freigewordenen Alkohol bei Normaldruck oder unter vermindertem Druck und einer Sumpftemperatur bis 120°C destillativ aus dem Produktgemisch entfernt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A, B und C in einem molaren Verhältnis A : B : C von 1 : 0 : 0 bis 1 : 10 : 0 oder von 1 : 0 : 10 oder von 1 : 0 : 0 bis 1 : 10 : 10 einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkoxysilane mit Methoxy- oder Ethoxygruppen entsprechend dem als Löse- bzw. Verdünnungsmittel verwendeten Alkohol einsetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrolyse und Kondensation unter Normaldruck bei einer Temperatur von 10 bis 95°C durchführt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die destillative Aufarbeitung der Produktmischung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 120°C unter Normaldruck und/oder vermindertem Druck durchführt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das nach destillativer Aufarbeitung erhaltene Produkt weniger als 5 Gew.-% der eingesetzten Komponenten A, B und C und weniger als 1 Gew.-% an freien Alkoholen enthält.

12. Verwendung eines Gemisches kettenförmiger und cyclischer Siloxan-Oligomerer nach den Ansprüchen 1 bis 11 als Haftvermittler in Kleb- und Dichtstoffen, zur Modifizierung und Vernetzung organischer Harze, als Bindemittel in Farben und Lacken, zur Beschichtung von Glasfasern, als Haftvermittler in gefüllten thermoplastischen Compounds, für die Behandlung von mineralischen, organischen und metallischen Oberflächen, zur Hydrophobierung von Oberflächen, zur Oberflächenmodifizierung pulverförmiger Stoffe sowie zur Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten.